

INK FOR WRITING UTENSIL

Patent Number: JP60170676
Publication date: 1985-09-04
Inventor(s): NISHIOKA AKIRA
Applicant(s):: FUJI SHASHIN FILM KK
Requested Patent: □ JP60170676
Application Number: JP19840026763 19840215
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D11/16
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To provide the titled ink for felt pen, etc., containing a fluorine-containing surfactant, capable of maintaining a proper flow rate of the ink to give a continuous written mark even after leaving the pen in opened state or after the continuous use for a long period, and assuring the constant writing smoothness.
CONSTITUTION:For example, preferably 0.01-5wt% fluorine-containing surfactant (preferably a nonionic surfactant) is added to an ink composition containing a solvent (preferably an organic solvent), a binder, a dye and/or pigment, and if necessary, a dispersion assistant, a peel assistant, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-170676

⑬ Int.CI.⁴

C 09 D 11/16

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月4日

7342-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 篠記具用インキ

⑮ 特願 昭59-26763

⑯ 出願 昭59(1984)2月15日

⑰ 発明者 西岡 明 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番 富士写真フィルム株式会社内

⑱ 出願人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

⑲ 代理人 弁理士 中村 稔 外3名

明細書

1. 発明の名称 篠記具用インキ

2. 特許請求の範囲

- (1) フッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする篠記具用インキ。
- (2) 有機溶剤系のインキである特許請求の範囲第1項記載の篠記具用インキ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は篠記具用インキ、特に一般にサインペン、マーキングペン、フェルトペン、マーカー又は筆ペン等の名称で呼ばれる篠記具に使用するインキに関するものである。

〔従来技術〕

従来から使用されているこの種の篠記具用インキの成分は、染料、顔料、分散助剤、結合剤、剥離助剤および溶剤から構成され、現在数多くの商品が販売されている。しかしながらこれらの篠記具を使用するに当つて、十分に満足されているものが無いのが現状である。

その欠点の1つとして、キャップを開放して放置すると、インキ中の溶剤が蒸発して、筆跡がかすれたり、極端な場合には全く抜けなくなってしまうことがある。

また、ペン先へのインキ供給速度が十分に大きくないために、多量の文字等を書き続けた場合には、ペン先のインキ量が減少して、上記と同様に

かすれを生じてしまう欠点を有している。

このような欠点を解決するために、溶剤量を多くすることによって、蒸発量比率を下げたり、インキの流れを良くすることが考えられる。しかしこの方法は、画線濃度が低下するという決定的な欠点があるため、事实上、使用出来ない。現在市販されている筆記具においては、むしろ、画線濃度を高めるため、溶剤添加量は、インキが適切に流出するのに必要な最少限度の量に制限されている。したがつて、使用を始めたばかりの新しい筆記用具においては良好な結果が得られても、前述のとおり、キャップを開放して放置した場合、あるいは多種の文字等を書き抜けた場合には、文字等がかすれたり、全く抜けなくなってしまうことになるのである。

ところで近年、紙等の浸透性または吸収性の筆記面ではなく、ホワイトボードのような塗装板、プラスチック、金属、ガラス等非浸透性又は非吸収性の筆記面上に画線を描き、必要に応じて後で乾いた布又は水で湿らせた布等によつてふきとる

タイプの筆記具が市販されている。

しかしながらこれらのタイプの筆記具においては、前記したインキの流出性が劣るという欠点に加え、筆記後、長時間放置した場合や、筆記面の材質によつて、特に液が不足し画線がかすれた場合には、後で消去されにくく、溶剤（例えばメタノール）でふき取らなければならなかつたり、またその場合でも筆記面の材質によつては、除去不可能なしみが残るという欠点、すなわち消去性が劣るという欠点がある。消去性が劣化するのは、インキ成分中の剥離剤の固着防止効果を越えて、溶剤が蒸発した後の結合剤の固着力の方が大きくなるためと考えられる。また使用中に、インキ中の結合剤と剥離剤のバランスがくずれ、剥離剤の比率が低下して、筆跡が消去しにくくなることも考えられる。

さらに、インキ中の溶媒が少なくなると、基板表面においてペン先の潤滑性が不足し、極端な場合にはペン先で基板表面にキズをつけることもある。

これに対して特開昭55-90569号公報には、インキ組成中に有機溶剤によく溶解する剥離剤と、溶融温度が30~80℃のα-オレフィンとを共存させることにより、また、特開昭55-56167号公報には、インキ組成中に有機溶剤に溶解する剥離剤とワックスとを共存させることにより、それぞれ、インキの流出性ならびに消去性を改良する方法が開示されている。しかしながらこれらのものは、α-オレフィンまたはワックスを含有しないものに比べるとインキの流出性ならびに消去性改良効果は認められるが、その改良効果の程度は実用上十分なものとはいえない。また長時間放置した後の消去性においても不十分である。

一方、筆跡の消去性が劣化するのを防止ないし緩和するために、顔料粒子を包囲吸着し凝聚析出させることにより拭き取り易くしたり、或いは筆跡を樹脂とは全く相溶しない添加剤で湿らせたまま粗大粒子化させて消去を可能にする方法も提案されている（例えば特公昭45-39891、特

開昭49-29公報など）。しかしこれらの方法でも、筆記後、長時間経過すると、やはり消去性は劣化してしまう。さらに特開昭56-41277号公報には(A)脂肪族二塩基酸エステル、(B)無機酸エ斯特ル系活性剤、(C)全炭素数20以上の脂肪族一塩基酸の脂肪族アルコールエ斯特ルを併用することにより消去性を改良する方法が開示されているが、やはり消去性は十分に改良されていない。

〔発明の目的〕

したがつて本発明の目的はキャップを開放して放置した場合あるいは長時間連続使用した場合にもインキ液の流出量が適当で良好な画線が得られる筆記具用インキを提供することにある。

本発明の他の目的は、画線濃度を低下させることのない溶剤量においてもインキ液の流出具合が良好な筆記具用インキを提供することにある。

また本発明の他の目的は、消去性が良好で、筆記後、長時間経過しても、筆跡が容易に消去できるような消去可能タイプの筆記具用インキを提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明者等は銳意研究した結果、インキ成分中にフッ素系界面活性剤を含有させることにより、上記目的を達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、フッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする筆記具用インキである。本発明の筆記具用インキは有機溶剤系および水性溶剤系のものを包含する。

フッ素系界面活性剤としては、陰イオン性、陽イオン性又は非イオン性の界面活性剤を使用することができる。消去性を向上させるものとしては液状またはワックス状のもの、乾燥防止性を向上させるものとしては非イオン性界面活性剤が特に好ましい。具体的な例としては、FC-430、FC-431(以上3M社製)、メガファックF-141、同-142、同-142-D、同F-143、同F-144、同F-144D、同F-528、同F-170、同F-171、同F-172、同F-173、同F-177、同F-

/83、同F-/84(以上大日本インキ化学工業製)などを挙げることが出来る。フッ素系界面活性剤の添加量は、使用する溶剤や添加剤などによつて変わるが、インキ組成物全重量の0.001~10重量%(以下、%はすべて重量%を示す。)が好ましく、0.01~5%が特に好ましい。添加量が少ないと効果が弱く、逆に添加量が多くなると、画線の乾燥性が悪くなる傾向がある。これらのフッ素系界面活性剤は単独で使用することも2種以上を併用することもできる。

本発明のインキ組成物は、フッ素系界面活性剤の他に、溶剤、結合剤、染料および/または顔料、その他必要に応じて分散助剤、剥離助剤等を含んでいる。これらのものはサインペン、マーキングペン、フェルトペン、マーカー又は筆ペン等のインキ用として従来より用いられているものを使用することができる。溶剤としては、たとえば、水、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのような低級脂肪族ケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオノン酸ブチルのような低級脂肪酸の

低級アルコールエステル、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、シクロヘキサンノールのような低級脂肪族および脂環族アルコール、及びエチレンクリコールモノメチルエーテル、エチレンクリコールモノエチルエーテル、メトキシブタノールのようなグリコールモノアルキルエーテル、並びにこれらの混合物を使用することができる。有機溶剤が特に好ましい。溶剤の選択に当つては、顔料の分散性及び樹脂の溶解性を十分配慮し、溶剤の蒸発速度に順位をつけて適当に配合することが好ましい。これらの溶剤は通常、インキ組成物に摺づいて40~90%好ましくは60~85%用いられる。結合剤としてはロジン、アルキド樹脂、フェノニル樹脂、ポリビニルアセテール、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合物、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合物、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合物等のビニル系樹脂、エチセルローズ、アセチルセルローズ等のセルローズ

樹脂、その他インキ用の樹脂として市販されている、例えばアクリディックA-405、A-406、A-809、A-811、スーパーべツカミンJ-820、47-508、ベツコゾールJ-524(以上、大日本インキ化学工業製)、マルキードM1、M2、M5、M6、M8、M31、M32、アラキード8042-80(以上、荒川化学工業製)等の樹脂を単独または混合することにより効率的に利用できる。これらの樹脂はインキ組成物中に顔料を安定に分散させると共に、インキ組成物に適度の粘度と筆記面への適度の付着性を与えるものであり、インキ組成物中の0.5~20%、好ましくは3~15%用いられる。色素としては、種々の染料たとえば水溶性染料、油溶性染料、分散染料、媒染染料、あるいは種々の顔料たとえば無機顔料、有機顔料、樹脂加工顔料などがあり、これらは単独または併用して使用される。インキに透明性を与える場合には、溶剤溶解性染料、不透明性を与える場合には、いんべい力が大で粒子がこまかい顔料、複合顔料およびそれらに油溶性

染料を併用するとよい。顔料は、インキ組成物中に微粒子として安定に分散されるものがよい。この意味で顔料を樹脂に練り込んだ樹脂加工顔料は本発明において好ましく用いられる。加工顔料を使用する場合には、有機溶剤中に顔料が極めて安定によく分散するので、特に樹脂をインキ組成物中に配合する必要がない点からも好都合である。このような加工顔料の具体例としては、BASF社製のアビ・プリント・プラックX-60、アビ・プリント・ブルー704、アビ・プリント・オレンジ33.1A、CIBA社製のマイクロリス・プラックC-KT、マイクロリス・レッドBR-K等を挙げることができる。なお、溶剤に溶解しない染料も顔料と等しく用いられる。インキ組成物における色素の含有量はその種類及び毎記面上での所要濃度により変化するが、通常は1~10%の範囲で十分である。分散助剤としてはポリオキシエチレンリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートなど、および各種デイスパロンシリーズ（袖本化成㈱）

各種ホモゲノールシリーズ（花王アトラス㈱）等があり、これら顔料分散助剤を用いれば、顔料を分散させる際の樹脂選択の範囲を拡げることが可能である。すなわち、顔料を樹脂の溶剤溶液に分散させる場合、沈降したり、凝聚したりすることなく、均一で安定な分散をさせる必要があるが、この安定性は顔料-溶剤-樹脂の種類と濃度によって変わる。種類としては極性などが大きく影響し、また顔料微粒子の静電気的反応も関係すると考えられる。また濃度すなわち粘度が高い程、顔料の沈降を遅らせることができる。このように樹脂の選択とその使用濃度は、分散性の点からは、顔料-溶剤によつて適合するものが決められてしまい、またその濃度は高い程、安定性は良いが、液の流れや乾燥性の点からは低いほうがよい。

これに対して分散助剤を添加すると、添加しない場合には安定な分散が得られにくいものや、低濃度において沈降の速いものでも、広範囲に安定な分散を得ることが出来るようになる。

これは分散助剤が顔料粒子の表面に配向し、相

互の粒子反応（または衝突防止）をするためと考えられる。潤滑助剤としては、高級脂肪酸エステル、タル酸ジエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの磷酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの磷酸エステル、ポリグリコールと二塩基酸のポリエステル、飽和脂肪酸からなるトリクリセライド、グリコール類、エチレンクリコールの高級アルキルエーテル、ジエチレンクリコールの高級アルキルエーテル、高級アルコール、流動パラフィン、ローオレフィン、及びパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子量ポリエレンワックス、セレシン等のワックス、また特開昭55-137996号公報に記載されているように、必要に応じて水をつけて拭きとる目的として、各種ノニポールシリーズ（三洋化成㈱、ノニルフェールのエチレンオキサイド付加物）、サンモリンOT-70（三洋化成㈱、ジオクチ

ルスルホコハク酸ナトリウム）、プロファン2012E（三洋化成㈱製、脂肪酸とアルキロールアミンとの縮合物）、各種エマルゲンシリーズ（花王アトラス㈱製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル）、各種ノニオライトシリーズ（共栄社油脂化学工業㈱製、非イオン界面活性剤）、フルロニツク（旭電化工業㈱製、ポリプロピレンのエチレンオキサイド付加物から誘導される非イオン界面活性剤）等のHLBが10以上の界面活性剤などが単独または併用して使用できる。

本発明のインキ組成物を収容するのに使用される容器は、筆記具業界で多数使用されているフェルトペンタイプの容器であればいずれのものであつても使用することができる。たとえば容器内タンク部分に中詰め用の綿やフェルトが使用されているもの、中空のタンク内に直接インキを充填し、バルブ開閉によつて流量を調整するたとえばノック式のもの、ペン先が筆先と同様の紙ペンタイプのものなどを挙げることができるが、これらの容器は既に市販されており、公知のものであるため、

詳細な説明は省略する。

[発明の効果]

本発明によれば、キヤツプを開放して放置したりあるいは長時間連続使用しても、筆跡が跡切れことがなく、また筆跡濃度が低下することがなく、常になめらかな筆記性を保持し、かつ、非浸透性または非吸収性の材料表面に筆記された筆跡を、必要により、長時間経過後でも容易に消去できる、すぐれた消去性を備えた筆記具用インキが得られる。

[実施例]

次に実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 / および比較例

第1表に示すトナー母液と樹脂液とを混合し、室温で約1時間攪拌してインキ組成物を調製し、公知の方法によりマーキングペンに組み立て、不透明な白色インキ用筆記具を得た。

第1表

			実施例 /	比較例
トナー母液 先ず溶剤を搅拌しながらこれに分散剤を添加し最後に複合顔料を徐々に添加後、1時間搅拌してトナー母液を得る。	チタン白とマイカから作られる複合顔料	TIMIRON Supersheen (MP1005) <メルク製>	10.5(9)	10.5(9)
	分散剤	ARLACEL 60 (ソルビタンモノステアレート) <I.C.I.米国製> TWEEN 60(ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート<I.C.I.米国製>)	3.5	3.5
	溶剤	エチルアルコール イソブチルアルコール	10.5 7.0	10.5 7.0
樹脂液 先ず溶剤を搅拌させながら、これに樹脂、フッ素系界面活性剤を添加し、完全に溶解させて樹脂液を得る。	ロジン	ガムロジンWW <荒川林産製>	12.0	12.0
	アルキド樹脂	ハイラシク111<日立合成樹脂製> ヒタノール1501 <日立合成樹脂製>	2.0 2.0	2.0 2.0
	溶剤	イソプロピルアルコール イソブチルアルコール メチルセロソルブ	16.0 8.0 25.0	16.0 8.0 25.0
	フッ素系界面活性剤	FC-430	0.1	-
かすれが生じるまでの時間 (分)			15~20	4~5
連続使用時のインキの流出性			良好	不良

次に、これらのマーキングペンを、温度25℃、湿度60%RH、無風状態の室内でキャップをペン先からはずして放置し、筆記かすれが生じるまでの時間を測定したところ、比較例のペンでは4~5分であつたのに對して、実施例1のペンでは15~20分であつた。また多量に筆記を行なつたところ、比較例のペンでは液流が悪く、しばらくたつたところでかすれが生じたのに對して、実施例1のペンでは、なめらかに画線を描くことが出来、多量に画線を描いた後でも必要な液量が出るため、かすことなく良好な筆記ができた。実施例2~7および比較例8~10

第2表に示す配合(表中の単位は「g」である)により、有機溶剤に微粉末状の顔料を加え1000~1200 RPMの攪拌機を用いて約30分間攪拌して、顔料を有機溶剤に十分に分散後、この混合物に粉末状の樹脂を加え、40~60℃の温度で約1時間攪拌して樹脂を有機溶剤に溶解させた後、剥離剤、フッ素系界面活性剤、また比較例にはα-オレフィン、ワックスを加え、上記温度で

更に30分間攪拌して、均一なインキ組成物を得た。これらのインキ組成物を、フェルト製ペン先を備えたマーキングペンに充填し、温度25℃、湿度60%RH、無風状態の室内でキャップをペン先からはずして放置し、筆記かすれが生じるまでの時間を測定したところ、第2表に示すような結果を得た。すなわち、フッ素系界面活性剤を含まない比較例のペンに對し、実施例2のペンでは、かすれを生じるまでの時間が約10倍になつてゐる。また、特開昭55-90569号公報実施例1および特開昭55-56167号公報実施例1にそれれ、示されているように、30~40℃溶融α-オレフィンおよび115°Fパラフィンを添加した比較例c,dのペンに比べても、約2倍以上に向上している。また実施例3~7においても良好な結果が得られた。なお実施例3~7でフッ素系界面活性剤を含有していない点を除き、実施例3~7と全く同一のインキ組成物を使用してペンを作成し、同様にかすれを生じるまでの時間を測定したところ、比較例と同様4~5

分間であつた。

またこれらのペンを使って、一定の大きさで一定の数の文字を、反射率60%のホーロー板上に筆記し、次いでこれを消去した。消去圧30士10g/cm²でこの筆記/消去試験を10回繰り返したが、すべて良好であつた。しかしこれらを、筆記してから1カ月後、消去圧30士10g/cm²で消去した場合(1)、不飽和ポリエステル塗装の表面に筆記し、すぐに消去圧30士10g/cm²にて同様に消去した場合(2)、および不飽和ポリエステル塗装表面に筆記してから1週間後に消去した場合(3)、同一のペンでは(1)、(2)、(3)いずれの場合にも同様の傾向を示したが、ペンによつて消去性に差が生じたので、これらを総合的に評価した。

◎：消去性極めて良好

○：やや良好

△：やや悪い

×：悪い

表から明らかのように比較例と比べ実施例2は非常に良好であり、また比較例c,dに比べて

も良好であつた。また実施例3~7においても消去性は非常に良好であつた。なお、実施例3~7においてフッ素系界面活性剤を含まない以外は同様に調整したものは、比較例と同様消去性は悪かつた。

第 2 表

		実測値2	比較値b	比較値c	比較値d	実測値3	実測値4	実測値5	実測値6	実測値7
樹脂	パーマネントレゾド F4R ¹⁾	3.0	3.0	3.0	3.0	-	-	-	3.0	-
	カーボンブラック ²⁾	-	-	-	-	3.0	-	-	-	3.0
	シアニンブルー ³⁾	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-
	シアニングリーン ⁴⁾	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-
樹脂	塩化ビニリデン共重合物 ⁵⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.2	-	-	4.5
	塩ビ・酢ビ共重合物 ⁶⁾	-	-	-	-	5.0	-	5.0	3.0	-
有機溶剤	メチルイソブチルケトン	38.0	38.0	38.0	38.0	45.0	50.0	45.0	45.0	-
	メチルエチルケトン	45.0	45.0	45.0	45.0	-	50.0	-	-	-
	酢酸エチル	-	-	-	-	40	24.0	38.0	41.0	-
	キシレン	-	-	-	-	-	-	-	-	31.0
	エタノール	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0
潤滑剤	n-ブチルステアレート	2.0	2.0	2.0	2.0	8.0	8.0	6.0	6.0	-
	n-ブチルパルミテート	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	2.0	-
	流動パラフィン(局方)	-	-	-	-	-	-	4.0	3.0	-
	エチレンクリコールモノオクチルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	100
芳香族界面活性剤	F.C.-430	3.0	-	-	-	-	-	-	0.2	-
	F.C.-431	-	-	-	-	2.0	-	-	-	0.2
	メガフアツク F-177	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-
	メガフアツク F-144D	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-
	メガフアツク F-191	-	-	-	-	-	4.0	2.0	3.0	2.0
	α-オレフィン 30~40℃溶解ローオレフィン	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
	ワックス 115°Fパラフィン	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-
	かすれが生じるまでの時間(分)	45	4~5	15~20	15~20	40	30	30~35	30	25~30
消去性		○	×	△	△	○	◎	◎	◎	◎

1) C.I. (Colour Index) / 2335

手 案 補 正 書

59.8.16
昭和 年 月 日

2) C.I.

77266

特許庁長官 志賀 学 殿

3) C.I.

74160

1. 事件の表示

昭和59年特許願第26763号通

4) C.I.

74260

2. 発明の名称

筆記具用インキ

5) 旭ダウ(株)製 塩化ビニリデン/アクリロ

ニトリル共重合体

サランレジン F-220

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

6) 米国ユニオン・カーバイド社 ピニタイト VYHH

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

電 話 (代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村 稔

△印付

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書第9頁第5行の「脂環族」を「環状族」に訂正する。